CH 679861 A5

(19) SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) CH 679861 A5

(51) Int. Cl.[5]: C 08 G 69/26
C 08 J 5/18
B 29 C 45/00
B 29 C 49/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) PATENTSCHRIFT A5

(21) Gesuchsnummer: 3875/89

(22) Anmeldungsdatum: 26.10.1989

(24) Patent erteilt: 30.04.1992

(45) Patentschrift veröffentlicht: 30.04.1992

(73) Inhaber:
Ems-Inventa AG, Zürich, Zustelladresse, Domat/Ems

(72) Erfinder:
Dalla Torre, Hans, Dr. phil., Domat/Ems
Hoppe, Manfred, Dr. rer. nat., Chur

(54) Thermoplastisch verarbeitbare Polyamidformmassen und ihre Verwendung.

(57) Beschrieben werden thermoplastisch verarbeitbare, dimensionsstabile sowie wärmeformbeständige Polyamidformmassen aus amorphen, niedrigviskosen Copolyamiden, erhalten aus Benzoldicarbonsäuren, welche gegebenenfalls durch aliphatische Dicarbonsäuren ersetzt sein können, Hexamethylendiamin und einem in Nachbarstellung zu dem die Aminogruppe tragenden C-Atom substituierten Bis(4-aminocyclohexyl)-methan-Homologen.

Diese Formmassen zeichnen sich durch hohe Steifigkeit und Zugfestigkeit über einen breiten Temperaturbereich, sehr niedrige Wasseraufnahme, sehr hohe Dimensionsstabilität und niedrige Sauerstoffpermeabilität sowie hohe Wärmeformbeständigkeit aus und sind aufgrund ihrer relativ niedrigen Schmelzviskosität auch nach Modifizierung hervorragend geeignet für die Verarbeitung in Spritzguss-, Blasform- und Extrusionsverfahren, besonders auch für die Herstellung von beispielsweise dünnwandigen oder grossflächigen Teilen, wie Ummantelungen und Folien.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft thermoplastisch verarbeitbare Polyamidformmassen aus Copolyamiden. Sie betrifft im besonderen auf Spritzguss-, Blasform- oder Extrusionsanlagen leicht verarbeitbare, speziell niedrigviskose amorphe Copolyamide, die sich besonders auch bei Temperaturen unter –20°C durch hohe Steifigkeit, hohe Zugfestigkeit, hohe Wärmeformbeständigkeit sowie geringe Sauerstoffpermeabilität und Wasseraufnahme auszeichnen, die sich besonders zur Modifizierung eignen und z.B. auch nach Schlagzähmodifizierung mit viskositätserhöhenden funktionalisierten Rubbern noch problemlos verformbar sind oder durch Faserverstärkung besonders hohe Steifigkeits- und Zug-Modul-Werte erreichen und deren Verwendung.

In der US-PS 2 696 482 wird ein amorphes Polyamid aus Bis(4-aminocyclohexyl)-methan und Isophthalsäure beschrieben, welches für die Verarbeitung z.B. im Spritzguss wegen der zu hohen Viskositäten nicht geeignet ist.

In der DE-AS 1 795 464 wird ein Verfahren zur Herstellung von amorphen Copolyamiden aus Kombinationen von mit Alkylgruppen substituierten Hexamethylendiaminen, Isophthalsäure und Terephthalsäure beschrieben, aber auch bei diesen liegen die Viskositäten so hoch, dass sich dabei Verarbeitungsschwierigkeiten einstellen.

Die US-PS 3 597 400 (= DE-OS 1 933 395) beschreibt ein amorphes Copolyamid, welches aus Bis(4-aminocyclohexyl)-methan, Hexamethylendiamin, Isophthalsäure und Terephthalsäure aufgebaut ist, wobei gerade die Kombinationen mit hohen Anteilen von Bis(4-aminocyclohexyl)-methan besonders hohe Schmelzviskositäten aufweisen und sich darum schlecht (z.B. im Spritzguss) verarbeiten lassen; aber auch bei kleinen Konzentrationen an Diamin entstehen noch hohe, zur Herstellung grosser Formteile schwer beherrschbare Viskositäten.

Gemäss US-PS 4 369 305 erhält man Viskositäten unter 30 000 Poise bei 280°C mit einer Scherbeanspruchung von 10 dyn/cm², wenn das Copolyamid ganz bestimmte Anteile an Iso- und Terephthalsäure, sehr niedrige Anteile von Bis(4-aminocyclohexyl)-methan und diese in einem speziellen Isomerengemisch, nämlich mindestens 59 Gew.-% trans/trans- oder cis/trans-Isomere enthält. In Vergleichen zeigt sich aber, dass die Homologenzusammensetzung des Bis(4-aminocyclohexyl)-methans für die hohen Viskositäten und das darüber hinaus zu beachtende stark strukturviskose Verhalten verantwortlich ist.

Aus dem gesamten zugänglichen Stand der Technik ergab sich jedoch kein Hinweis, ob und in welchem Masse durch geeignete Substituenten an geeigneter Stelle am Cyclohexanring die viskositätsbeeinflussende Reaktivität der NH_2-Gruppe steuerbar wird und welche Eigenschaftsprofile durch geeignete Modifikationen erreicht werden können.

In der US-PS 4 536 541 wird ein amorphes Copolyamid beschrieben, welches ebenfalls niedere Anteile von Bis(4-aminocyclohexyl)-methan-Isomeren enthält und mit einem speziellen, auf Basis von Bernsteinsäureanhydrid aktivierten Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren (EPDM) schlagzäh modifiziert ist.

Von derartigen Schlagzähmodifikationen ist aber bekannt, dass sie, in Polyamide eingearbeitet, die Schmelzviskosität beträchtlich erhöhen (US-PS 4 174 358, DE-AS 1 241 606), so dass die Verarbeitung solcher Polyamide noch weiter erschwert wird. Andererseits bewirkt eine Erniedrigung der Menge an Bis(4-aminocyclohexyl)-methan als Gegenmassnahme zur Verminderung der Viskosität in den amorphen Copolyamiden zugleich eine Verminderung der Wärmeformbeständigkeit und eine Verschlechterung bestimmter mechanischer Eigenschaften, z.B. der Zähigkeit und Festigkeit.

Mit der DE-PS 3 728 334 sind Legierungen aus Copolyamiden auf Basis von Hexamethylendiamin und Bis(4-aminocyclohexyl)-methan-Derivaten und bis zu 20 Gew.-% Copolyolefinen, die durch Pfropfung funktionalisiert werden, geschützt. Solche Legierungen oder Blends sind besonders wegen ihrer ausgezeichneten Schlagzähigkeit interessant.

Die Problematik der Verarbeitbarkeit von Polyamiden nach Zugabe grösserer Mengen an Verstärkungsfasern, Füllstoffen oder anderen Additiven ist hinlänglich bekannt.

Die Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, Polyamidformmassen aus leichtverarbeitbaren Copolyamiden mit hohen Gebrauchseigenschaften zu finden, die auch nach Modifizierung noch problemlos zu verformen sind.

Die Lösung dieser Aufgabe wird erreicht durch die erfindungsgemässen thermoplastisch verarbeitbaren Polyamidformmassen mit niedrigen Schmelzviskositäten, die für die Modifizierung geeignet sind und aus einem amorphen Copolyamid bestehen, welches zusammengesetzt ist aus Hexamethylendiamin und/oder alkylsubstituierten Hexamethylendiaminen sowie aus in der Nachbarschaft zur Aminogruppe und gegebenenfalls zusätzlich auch in weiteren Stellungen des Cyclohexanriges substituierten Bis(4-aminocyclohexyl)-methan-Homologen, deren $-CH_2$-Gruppierung zwischen den Cyclohexanringen gegebenenfalls durch Ethylen, Propylen, Isopropylen oder Butylen ersetzt sein können, und Isophthalsäure, welche gegebenenfalls durch Terephthalsäure und/oder andere aromatische oder aliphatische Dicarbonsäuren ersetzt sein kann.

Unerwartet zeigte sich,

1. dass man aus Hexamethylendiamin, Isophthalsäure und gegebenenfalls Terephthalsäure oder anderen aliphatischen Dicarbonsäuren gut verarbeitbare amorphe Copolyamide erhält, wenn als zusätzliche Aminkomponenten nicht Bis(4-aminocyclohexyl)-methan, sondern Homologe davon verwendet werden,

welche in unmittelbarer Nachbarschaft zu den Aminogruppen, also in 3- und/oder 5-Stellung, alkylsubstituiert sind. Dabei war die Beeinflussung der erreichbaren Viskosität durch die Einführung definierter Substituenten und Isomerengemische nicht voraussehbar,

2. dass sich solche Copolyamide infolge ihrer gut beherrschbaren Viskositäten zur Herstellung von grossflächigen Formteilen z.B. im Spritzgussverfahren oder aber auch für extrem dünnwandige Artikel nach dem Extrusionsverfahren verwenden lassen,

3. dass durch die substituierten Diamine infolge der sterischen Beeinflussung der Aminogruppen durch die benachbarten Alkylgruppen und die Zusammensetzung der Isomerengemische die Copolyamidviskosität gezielt reguliert werden kann,

4. dass auch über den Gewichtsanteil der Terephthalsäure die Viskosität der erfindungsgemässen Formmassen infolge deutlich höherer Glasübergangstemperaturen (Tg) beeinflusst werden kann,

5. dass solche Copolyamide, wenn sie mit funktionalisierten Copolyolefinen, z.B. Ethylen-Propylen- und/oder Ethylen-Butylen-Copolymerisaten oder ihren Gemischen modifiziert oder gemischt werden und auch mit grösseren Mengen anderer Modifikatoren, Verstärkungsmassen, Füllstoffen oder sonstigen Additiven, gut verarbeitbar bleiben.

Bei den erfindungsgemässen zusätzlichen cycloaliphatischen Aminen handelt es sich um Diamine, wie z.B.:
Bis(4-amino-3-methyl-5-ethylcyclohexyl)-methan,
Bis(4-amino-3,5-diethylcyclohexyl)-methan,
Bis(4-amino-3-methyl-5-isopropylcyclohexyl)-methan,
Bis(4-amino-3,5-diisopropylcyclohexyl)-methan,
Bis(4-amino-3,5-dimethylcyclohexyl)-methan,
Bis(4-amino-3-methylcyclohexyl)-methan
Bis(4-amino-3-ethylcyclohexyl)-methan
Bis(4-amino-3-isopropylcyclohexyl)-methan
oder Mischungen derselben oder bestimmte Isomerengemische einzelner dieser genannten Diamine oder solcher, welche noch weitere Alkylsubstituenten in den Cyclohexanringen aufweisen oder bei welchen gegebenenfalls die $-CH_2$-Gruppierung zwischen den Cyclohexanringen durch Ethylen, Propylen, Isopropylen oder Butylen ersetzt sein kann.

Die Ursache für die wesentlich verminderten Viskositäten der daraus hergestellten amorphen Copolyamide und Copolyamidlegierungen liegt eindeutig in der sterischen Beeinflussung dieser Diamine im Vergleich zu nichtsubstituierten Diaminen und in der Isomerenzusammensetzung der Diaminhomologen.

Bei der Verwendung solcher Diamine im Copolyamid stellen sich noch weitere Vorteile ein, nämlich

a) eine stark erhöhte Wärmeformbeständigkeit nach DIN 53461: A bei 1,82 N/mm² über 120°C und B bei 0,46 N/mm² über 130°C,

b) eine erhöhte Steifigkeit auch in konditioniertem Zustand und besonders unter thermischer Belastung. So liegen z.B. die nach DIN 53 457 gemessenen Zug-Modul-Werte über 3000 N/mm² bei Raumtemperatur und über 1500 N/mm² bei 120°C,

c) eine erhöhte Zugfestigkeit nach DIN 53 455 von über 70 N/mm² und eine erhöhte Streckspannung nach DIN 53 455 von über 100 N/mm²,

d) eine verbesserte Kerbschlagzähigkeit bei tiefen Temperaturen und

e) eine verminderte Wasseraufnahme derselben.

Diese Vorteile wurden unabhängig von der vorgesehenen Modifizierung im Polyamid durch die zusätzlichen Alkylgruppen in den Bis(4-aminocyclohexyl)-methan-Homologen erreicht.

Weiterhin zeigen die erfindungsgemässen Polyamidformmassen eine besonders niedrige Sauerstoffpermeabilität.

Der Anteil der verwendeten homologen Diamine im Copolyamid wird zum Einstellen der Schmelzviskosität auf den Wert von maximal 1500 Pa.s bei 270°C variiert und soll mindestens 2 Gew.-% des gesamten Diaminanteils betragen. Die Viskosität der Polymeren lässt sich mit steigender Menge Terephthalsäure erhöhen, deren sinnvolle Obergrenze bei 10 Gew.-% liegt.

Die erfindungsgemässen Polyamidformmassen können mit den erwähnten Additiven sowie mit Pigmenten, Farbstoffen, Wärmestabilisatoren, Antioxidantien, UV-Schutzmittel, Plastifizierungsmittel, Keimbildner, etc. modifiziert werden.

Sie können aber auch mit weiteren Polyamidtypen oder Fremdpolymeren legiert oder gemischt sein.

Die beanspruchten Polyamidformmassen sind besonders nach Modifizierung gut geeignet, auf Extrusions- und Spritzgussmaschinen verarbeitet zu werden, u.a. zur Herstellung von grossflächigen oder grossvolumigen Formteilen wie sie z.B. im Automobilkarosseriebau, als Maschinenabdeckungs- oder als Schutzteile Verwendung finden, ferner zur Herstellung von dimensionsstabilen Apparateteilen, aber auch zur Herstellung von Draht- und Lichtwellenleiterummantelungen und anderen Formteilen mit sehr geringen Abmessungen in Wandstärke und Durchmesser.

Die erfindungsgemässen Polyamidformmassen und ihre Herstellung werden nachfolgend beispielhaft beschrieben. Dabei veranschaulichen die Beispiele 1 bis 5 die Herstellung der erfindungsgemässen

amorphen Copolyamidtypen. In den Vergleichsbeispielen 6 bis 9 wird verdeutlicht, dass nichtsubstituiertes Bis(4-aminocyclohexyl)-methan sehr hohe, schlecht beherrschbare Schmelzviskositäten verursacht. Es wird gezeigt, dass ihre Legierungen im Spritzgussverfahren kaum verarbeitbar sind.

Die an den Prüfkörpern gemessenen Resultate sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Beispiel 1

376,5 g Isophthalsäure (47,7 Mol.-%), 395,5 g einer 60%igen Hexamethylendiaminlösung (43,0 Mol.-%), 118,0 g Bis(4-amino-3,5-diethylcyclohexyl)-methan (7,8 Mol.-%) und 8,7 g Benzoesäure (1,5 Mol.-%) wurden in ein Reaktionsgefäss eingewogen, auf 180°C, dann noch 1 Stunde auf 250°C unter Rühren und Abschirmung mit Stickstoff erhitzt; das bei der Polykondensation entstehende Reaktionswasser von ca. 82,0 ml wurde gesondert aufgefangen und die Temperatur dann ca. 4 1/2 Stunden auf 285°C gehalten.

Das entstandene Polymer war völlig transparent, besass eine Lösungsviskosität (0,5%ig in m-Kresol) von 1,529 und eine Schmelzviskosität von 912 Pa.s (bei 270°C/122,6N). Der Glasumwandlungspunkt (Tg) betrug 138°C.

Wenn das so hergestellte Polymere mit 20 Gew.-% eines mit Maleinsäureanhydrid gepfropften Ethylen-Propylen-Ethylen-1-Butylen-Copolymerisatgemisches (Schmelzpunkt 49°C bzw. 70°C) vermischt und in einem Laborextruder, Typ Netstal 5730/N110, bei ca. 260°C Massetemperatur extrudiert wird, beträgt im Blend der Glasumwandlungspunkt ebenfalls 138°C und die Schmelzviskosität nur 1342 Pa.s (270°C/122,6N).

Beispiel 2

357,3 g Isophthalsäure (42,6 Mol.-%), 15,0 g Benzoesäure (2,4 Mol.-%), 40,0 g Terephthalsäure (4,8 Mol.-%), 102,0 g Bis(4-amino-3-methyl-5-ethylcyclohexyl)-methan (6,9 Mol.-%) und 254,0 g Hexamethylendiamin (43,3 Mol.-%) wurden in ein Reaktionsgefäss eingefüllt und unter Rühren und Stickstoffabschirmung allmählich auf 180°C erhitzt.

Nach Abtrennung des Reaktionswassers wurde das Reaktionsgemisch 3 Stunden auf 285°C erhitzt und abgekühlt.

Das glasklare Polykondensationsprodukt besass eine Lösungsviskosität η_{rel} = 1,628 und eine Schmelzviskosität von 1212 Pa.s (bei 270°C/122,6 N). Der Tg betrug 152°C.

Ein daraus hergestellter Probekörper erfuhr nach dreimonatiger Wasserlagerung bei 25°C eine Wasseraufnahme von nur 2,1%.

Nach einer Coextrusion mit 20 Gew.-% Modifikator wie in Beispiel 1 stieg die Schmelzviskosität auf nur 1520 Pa.s (270°C/122,6N). Der Tg blieb bei 152°C.

Beispiel 3

273,0 g Isophthalsäure (39,9 Mol.-%), 85,0 g Dodecandicarbonsäure (8,9 Mol.-%), 125,0 g Hexamethylendiamin (26,1 Mol.-%), 333,0 g Bis(4-amino-3,5-diethylcyclohexyl)-methan (25,1 Mol.-%) wurden bei 285°C polykondensiert. Die relative Lösungsviskosität des transparenten Polykondensats betrug 1,504 (0,5%ig in m-Kresol), die Schmelzviskosität 680 Pa.s (270°C/122,6 N) und der Glasumwandlungspunkt 165°C. Wenn dieses Copolyamid mit 20 Gew.-% eines mit Maleinsäureanhydrid gepfropftem Ethylen-Propylen-1-Butylen-Polyolefingemisches geblendet wird, beträgt die Viskosität nur 836 Pa.s (270°C/122,6N) und der Tg 159°C.

Beispiel 4

21,3 kg Isophthalsäure (42,42 Mol.-%), 3,4 kg Terephthalsäure (6,86 Mol.-%), 26,15 kg einer 60,4%igen wässrigen Hexamethylendiaminlösung (45 Mol.-%), 3,58 kg Bis(4-amino-3-methylcyclohexyl)-methan (4,97 Mol.-%), 400 g Stearinsäure (0,74 Mol.-%) und 5 l Wasser wurden in einem 150-l-Autoklaven unter Rühren auf 260°C aufgeheizt. Nach Entspannung des Autoklaven wurde der Inhalt unter Stickstoff bei 290°C polykondensiert, das Polykondensat als Strang durch ein Wasserbad gefahren und granuliert. Das glasklare Granulat besass eine Lösungsviskosität (0,5%ig in m-Kresol) von 1,589, eine Schmelzviskosität von 1158 Pa.s (270°C/122,6 N) und einen Tg von 143°C.

Daraus hergestellte Formkörper wiesen eine Schlagzähigkeit nach DIN 53 453 ohne Bruch und eine Kerbschlagzähigkeit von 1,9 kJ/m² auf.

Der Biege-E-Modul nach DIN 53 452 betrug 2754 N/mm² und die Grenzbiegespannung 153 N/mm². Die Wasseraufnahme betrug 2,9% nach 30 Tagen Lagerung in Wasser von 25°C.

Wenn das amorphe Copolyamid mit 20 Gew.-% des in Beispiel 3 beschriebenen Copolyolefingemisches vermengt, extrudiert und granuliert wird, steigt die Viskosität des Granulats nur auf 1410 Pa.s (270°C/122,6 N), der Tg sinkt auf 142°C.

Prüfkörper aus solchem modifizierten Copolyamid wiesen nach DIN 53 453 eine Schlagzähigkeit ohne

Bruch und eine Kerbschlagzähigkeit bei 23°C von 44,0 kJ/m² und bei –40°C von 16 kJ/m² auf, ferner nach DIN 53 457 einen Biege-E-Modul trocken von 1911 und konditioniert 1903 N/mm² und eine Bruchfestigkeit von trocken 58,7 N/mm² und eine Bruchdehnung von 150%.

Beispiel 5

2,8 kg Isophthalsäure (41,1 Mol.-%), 0,52 kg Terephthalsäure (7,4 Mol.-%), 2,07 kg Hexamethylendiamin (43,4 Mol.-%), 0,83 kg (7,1 Mol.-%) Bis(4-amino-3,5-diethylcyclohexyl)-methan und 50 g (1 Mol.-%) Benzoesäure wurden in einem 20-l-Autoklaven bei 285°C polykondensiert.

Das resultierende Polykondensat hatte eine Lösungsviskosität von 1,574 (0,5%ig in m-Kresol), eine Schmelzviskosität von 840 Pa.s und einen Tg von 140°C.

Daraus hergestellte Prüfkörper ergaben eine Schlagzähigkeit ohne Bruch und eine Kerbschlagzähigkeit von 2,3 kJ/m² (DIN 53 453), ferner einen Biege-E-Modul trocken von 3080 N/mm² (DIN 53 457) und konditioniert von 2334 N/mm².

Wenn mit 12 Gew.-% des in den Beispielen 3 und 4 beschriebenen Copolyolefingemisches compoundiert wird, ergeben die daraus hergestellten Prüfkörper eine Schlagzähigkeit ohne Bruch, eine Kerbschlagzähigkeit bei 23°C von 30,5 kJ/m² (trocken) und bei –40°C von 12 kJ/m², einen Biege-E-Modul trocken von 2360 N/mm² und konditioniert 2400 N/mm² und eine Grenzbiegespannung von 100 N/mm².

Vergleichsbeispiel 6 (US-PS 4 369 305 [4 536 541])

Es wurde Bis(4-aminocyclohexyl)-methan mit der Isomerenverteilung 46 Gew.-% trans/trans und 45 Gew.-% cis/trans und 9 Gew.-% cis/cis eingesetzt. 15,0 kg Isophthalsäure (44,14 Mol.-%), 1,60 kg Terephthalsäure (4,7 Mol.-%), 10,3 kg Hexamethylendiamin (43,3 Mol.-%), 3 kg Bis(4-aminocyclohexyl)-methan (6,97 Mol.-%), 0,22 kg Benzoesäure (0,89 Mol.-%) wurden in einem 20-l-Autoklaven bei 280°C polykondensiert. Das als transparenter Strang abgezogene Copolyamid wurde granuliert. Es besass folgende Eigenschaften:

Lösungsviskosität	1,539 (0,5%ig in m-Kresol)
Schmelzviskosität	2974 Pa.s (270°C/122,6 N)
Tg	135°C
Biegefestigkeit	165 N/mm²
Schlagfestigkeit	60% ohne Bruch 40% 53 kJ/m²
Kerbschlagfestigkeit	1,6 kJ/m²
Biege-E-Modul	3100 N/mm²
Zugfestigkeit beim Bruch	50% 102 N/mm² 50% 70 N/mm²

Nach Coextrusion mit 20 Gew.-% des in Beispiel 3 beschriebenen modifizierten Copolyolefingemisches wurden folgende Eigenschaften festgestellt:

Schmelzviskosität	5200 Pa.s (270°C/122,6 N)
Tg	130°C
Biegefestigkeit	95 N/mm²
Schlagfestigkeit	ohne Bruch
Kerbschlagfestigkeit	45,9 kJ/m²
Biege-E-Modul	2140 N/mm²
Zugfestigkeit beim Bruch	57 N/mm²

Mit dieser hohen Schmelzviskosität konnten Prüfkörper nur mit grosser Mühe und nicht mehr einwandfrei hergestellt werden.

Vergleichsbeispiel 7 (US-PS 4 536 541 [4 369 305])

In diesem Beispiel wurde Bis(4-aminocyclohexyl)-methan des folgenden Isomerengemisches eingesetzt: 54 Gew.-% trans/trans, 40 Gew.-% cis/trans, 6 Gew.-% cis/cis.

2,98 kg Isophthalsäure (44,0 Mol.-%), 0,1341 kg Terephthalsäure (5,0 Mol.-%), 2,07 kg Hexamethylendiamin (43,7 Mol.-%), 0,55 kg (6,5 Mol.-%) Bis(4-aminocyclohexyl)-methan und 40 g Benzoesäure (0,8 Mol.-%) wurden in einem 20-l-Autoklaven zu einem transparenten Copolyamid polykondensiert.

Die Viskosität war ausserordentlich rasch angestiegen und der Autoklav nur mit Mühe entleerbar. Die relative Lösungsviskosität betrug 1,68 (0,5%ig in m-Kresol), die Schmelzviskosität 7640 Pa.s (270°/122,6 N).

Nach Extrusion mit 20 Gew.-% des in Beispiel 3 beschriebenen Copolyolefingemisches wurde eine hochviskose Polymerlegierung erhalten, deren Schmelzviskosität grösser als 10 000 Pa.s (270°/122,6 N) war. Es konnten damit keine brauchbaren Spritzkörper hergestellt werden, da sich die Form nicht füllen liess.

Vergleichsbeispiel 8 (US-PS 4 536 541 [4 369 305])

Die Polykondensation erfolgte analog der in Beispiel 5 beschriebenen Arbeitsweise bei einer Temperatur von 280°C unter Einsatz von 2,905 kg (35 Mol.-%) Isophthalsäure, 1,240 kg (15 Mol.-%) Terephthalsäure, 2,800 kg (48 Mol.-%) Hexamethylendiamin, 0,220 kg (2 Mol.-%) Bis(4-aminocyclohexyl)-methan und 0,005 kg (0,03 Mol.-%) Stearinsäure.

Die Lösungsviskosität betrug 1,5121 (0,5%ig in m-Kresol), die Schmelzviskosität 3240 Pa.s (270°/122,6 N) und der Tg 126°C.

Es war unmöglich, Testkörper herzustellen.

Vergleichsbeispiel 9 (US-PS 4 536 541)

Es wurde nach der in Beispiel 8 beschriebenen Arbeitsweise verfahren, wobei 4,780 kg (42 Mol.-%) Isophthalsäure, 0,910 kg (8 Mol.-%) Terephthalsäure, 3,600 kg (45 Mol.-%) Hexamethylendiamin, 0,720 kg (5 Mol.-%) Bis(4-aminocyclohexyl)-methan und 0,030 kg (0,15 Mol.-%) Stearinsäure verwendet wurden.

Die Lösungsviskosität betrug 1,47 (0,5%ig in m-Kresol), die Schmelzviskosität 2900 Pa.s (270°C/122, 6 N) und der Tg 133°C.

Auch im Falle dieses Vergleichbeispiels war es unmöglich, testfähige Prüfkörper herzustellen, wobei es ebenso wie im Falle des Vergleichsbeispiels 9 infolge der Zunahme der Viskosität nicht möglich war, eine Compoundierung durchzuführen.

Tabelle 1

	DIN	Einheiten	1	2	3	4	5
Glasumwandlungspunkt (Tg)		°C	138	152	165	143	140
Relative Lösungsviskosität			1,53	1,63	1,50	1,59	1,57
Schmelzviskosität		Pa.s	912	1212	680	1158	840
Zug-Modul	53 457	N/mm^2	3100	3100	3000	3300	3250
Zugspannung	53 455	N/mm^2	105	107	100	112	104
Zugfestigkeit	53 455	N/mm^2	78	78	72	83	80
Wärmeformbeständigkeit	53 461						
Last 1.82 N/mm^2		°C	126	140	150	126	128
Last 0,46 N/mm^2		°C	135	148	156	136	135
Schlagzähigkeit	53 453	kJ/m^2	ohne Bruch	ohne Bruch	ohne Bruch	ohne Bruch	ohne Bruch
Kerbschlagzähigkeit	53 453	kJ/m^2	4	5	7	–	2,3
Wasseraufnahme		Gew.-%	–	2,1	–	2,9	–

(Pa.s = Pascal.Sekunden

Patentansprüche

1. Thermoplastisch verarbeitbare Polyamidformmassen mit niedrigen Schmelzviskositäten, die für die Modifizierung geeignet sind, dadurch gekennzeichnet, dass diese aus einem amorphen Copolyamid, welches zusammengesetzt ist aus Hexamethylendiamin und/oder alkylsubstituierten Hexamethylendiaminen sowie aus in Nachbarschaft zur Aminogruppe und gegebenenfalls zusätzlich auch in weiteren Stellungen des Cyclohexanringes substituierten Bis(4-aminocyclohexyl)-methan-Homologen und deren $-CH_2-$

Gruppierung zwischen den Cyclohexanringen gegebenenfalls durch Ethylen, Propylen, Isopropylen oder Butylen ersetzt sein können und Isophthalsäure, welche gegebenenfalls durch Terephthalsäure und/oder andere aromatische oder aliphatische Dicarbonsäuren ersetzt sein kann, bestehen.

2. Polyamidformmassen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die in Nachbarstellung zur Aminogruppe substituierten Bis(4-aminocyclohexyl)-methan-Homologen, deren $-CH_2$-Gruppierung zwischen den Cyclohexanringen gegebenenfalls durch Ethylen, Propylen, Isopropylen oder Butylen ersetzt sein können, Isomerengemische sind, welche in 3- und/oder 5-Stellung, gegebenenfalls auch in weiteren Stellungen des Cyclohexanringes Alkylreste besitzen, und dass Alkylreste mit R = C_1 bis C_8, bevorzugt R = C_1 bis C_4 und besonders Methyl-, Ethyl-, Propyl, Isopropyl-Gruppen vorgesehen sind, wobei Kombinationen von Methyl- mit Ethyl-, bzw. Isopropylgruppen besonders bevorzugt sind.

3. Polyamidformmassen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des alkylsubstituierten Diamins im gesamten Diaminanteil des Copolyamids mindestens 2 Gew.-% beträgt und aus einem vornehmlich trans/trans- und cis/trans-Isomerengemisch besteht.

4. Polyamidformmassen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Terephthalsäure im amorphen Copolyamid 0 bis 10 Gew.-% beträgt.

5. Polyamidformmassen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ihre Schmelzviskositäten bei maximal 1500 Pa.s (270°C/122,6 N) liegen.

6. Polyamidformmassen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Hexamethylendiamin und seine alkylsubstituierten Derivate in Mengen von 48 bis 20 Mol.-%, insbesondere 45 bis 25 Mol.-%, die in Nachbarschaft zur Aminogruppe substituierten Bis(4-aminocyclohexyl)-methan-Homologen in einer Menge von 2 bis 30 Mol.-%, insbesondere 5 bis 25 Mol.-%, die Isophthalsäure oder andere aromatische oder aliphatische Dicarbonsäuren in Mengen von 50 bis 40 Mol.-% und die Terephthalsäure in Mengen von 0 bis 10 Mol.-% vorhanden sind.

7. Verwendung der Polyamidformmassen gemäss Anspruch 1 zur Herstellung von Kabeln, Folien, Ummantelungen von Lichtwellenleitern bzw. Formteilen, besonders grossflächigen und/oder dünnwandigen Formteilen durch Extrusion, Blasformen oder Spritzgiessen.